

激光增材制造 98M 合金的微观组织

赵成磊^{1,2}, 刘纪德¹, 李金国¹, 裴文利², 赵 镗²

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用激光增材制造技术 (LEN) 和传统定向凝固技术 (DZ) 制备 98M 镍基高温合金, 通过 OM, SEM, EDS, XRD, EPMA, DTA 等方法分析比较合金的枝晶形态、微观组织、凝固特征温度、元素偏析情况。结果表明, LEN98M 合金的一次枝晶间距约为 70 μm , 仅为传统铸造合金 DZ98M 的 1/5, 二次枝晶不发达。在枝晶尺度范围内 LEN98M 合金存在更加明显的偏析行为, γ' 相尺寸大且形态不规则, 无碳化物析出, 枝晶间共晶为尺寸小更加分散的 γ' 块状。

关键词: 激光增材制造; 枝晶; 偏析

中图分类号: TG132.3⁺; TN244

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-2999-06

涡轮叶片是航空发动机最关键的构件之一, 它恶劣的工作条件要求所用合金要有优异的力学性能, 抗氧化、抗腐蚀, 高温下长期的组织稳定性等特点。先进航空发动机涡轮叶片多数采用定向凝固高温合金及单晶高温合金制造^[1-3]。

传统定向凝固技术 (功率降低法、高速凝固法及液态金属冷却法) 温度梯度小, 凝固冷却速度低, 造成定向凝固柱晶组织粗大、枝晶间疏松及合金元素凝固偏析严重, 初熔温度严重降低, 热处理窗口减小甚至完全丧失, 导致合金力学性能和使用温度严重降低, 致使定向凝固柱晶镍基合金的性能潜力难以充分发挥。提高定向凝固过程的温度梯度及冷却速度是细化定向凝固柱晶组织、降低合金元素偏析、提高其热处理工艺性能及高温力学性能的最有效方法之一^[4,5]。

激光增材制造技术 (3D 打印) ——将快速凝固激光材料制备与快速原型制造技术有机结合, 通过合金粉末激光熔化-快速凝固逐层沉积, 无需模具及工装直接由零件 CAD 模型一步完成高性能“近终形”复杂零件的快速成形制造, 沉积过程中液/固界面处的超高温温度梯度和无界面热传导快速凝固, 可以实现金属材料的外延生长定向凝固, 为了解定向凝固“瓶颈”问题提供了新的技术途径^[6,7]。普遍认为激光快速凝固过程中, 高的温度梯度可以大大细化枝晶, 获得立方度好, 尺寸小的组织, 减小合金元素枝晶偏析, 扩大热处理窗口等, 发挥合金的使用优势。

定向凝固镍基高温合金 DZ98M 是一种主要靠 γ'

相的第二相强化和难熔元素固溶强化的合金。该合金在无镍二代合金 DD98 的基础上添加了晶界强化元素 C、B, 并适当调整难熔元素 Ta、W、Mo 等含量达到 16%。现今世界各国对激光快速成形技术寄予厚望, 都希望节约成本的基础上通过微细柱晶技术来发挥材料的力学性能优势。但在激光快速凝固对高温合金微观组织的影响方面认识仍不清楚, 有必要对激光成形与传统定向凝固对同一合金微观组织的影响进行对比研究, 深化对高温合金激光快速凝固的认识。本实验采用激光快速成形技术与传统 HRS 定向凝固法制备 98M 合金。研究了不同工艺方法制备的合金的微观组织、元素偏析方面的差别。

1 实 验

实验所用合金的成分如表 1 所示。母合金用 VIM-F25 型真空感应炉熔炼, 浇注成 $\Phi 83 \text{ mm}$ 的母合金锭, 经打磨去掉氧化皮, 然后切割成合适的块料用于制备定向凝固试棒和激光成形用雾化粉末合金锭。对于普通定向凝固合金 (DZ98M), 在 ZGG-0.002 真空定向凝固炉内制备具有 [001] 取向的试棒, 试棒尺寸为 $\Phi 16 \text{ mm} \times 210 \text{ mm}$ 。定向凝固抽拉速率为 6 mm/min, 晶体生长方向为 $\langle 001 \rangle$ 方向。对于激光成形合金 (LEN98M), 首先采用超声气体雾化方法将母合金锭制备成近球形颗粒, 筛选出粒度 104~147 μm (100~150 目) 的粉末用于激光成形, 采用 CO₂ 激光器快速成形设备制备 LEN98M 合金。

收稿日期: 2016-10-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费重大创新项目 (N130810002); 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (SS2014AA041701)

作者简介: 赵成磊, 女, 1989 年生, 硕士, 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-23971787, E-mail: 635066285@qq.com

表 1 实验合金成分

Table 1 Chemical composition of experimental alloy (wt%)

Cr	Co	Ta+Mo+W	Ti	C	B	Ni
8	8	14	1.5	0.07	0.01	Bal.

沿垂直于一次枝晶方向切取 $\Phi 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的标准试样, 打磨至 2000#砂纸去掉外层的氧化皮, 经过乙醇超声清洗并干燥后, 放在 SETSYS Evolution18 综合热分析仪中氩气保护下, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度由 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, 测得 DTA 曲线。分别沿垂直和平行于一次枝晶方向切取试样, 用 CABEBAX-MICRO 型电子探针测定 6 组枝晶干和枝晶间的元素含量, 求出枝晶间、枝晶干各元素的平均含量, 计算出偏析比。沿垂直和平行于一次枝晶方向切取试样, 经过化学腐蚀和电解腐蚀后在 LEICA 光学显微镜和 JSM-6301F 场发射扫描电镜上观察显微组织。化学腐蚀剂为 HCl (100 mL) + CuSO_4 (20 g) + H_2O (100 mL) + H_2SO_4 (5 mL), 电化学腐蚀剂为 10% 的磷酸溶液, 腐蚀电压为 10V, 电流为 0.5A, 腐蚀时间均为 15s。采用 EDS 分析各相的主要成分。通过图象分析软件 Imagepro-Plus 统计 γ' 相的尺寸, 每张图片上约 500 个 γ' 相颗粒, 利用剪纸称重法测得 5 张图片的共晶和碳化物的含量, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 合金枝晶形态

对 2 组实验合金进行宏观腐蚀观察可知, LEN98M 合金的边缘区域柱晶的生长方向相对混乱, 中间区域的柱晶定向性良好, 取中间区域试样作为本实验研究对象, 而 DZ98M 合金整体柱晶趋向一致。2 组合金的微观组织都是典型的枝晶生长 (如图 1), LEN98M 合金的一次枝晶明显细密, LEN98M 凝固过程中冷却速率快、温度梯度高, 枝晶选择与热流方向最为接近的 $\langle 100 \rangle$ 方向外延生长并形成定向柱晶组织^[8,9], 高的形核率使枝晶明显细化。一次枝晶间距可由下式计算:

$$\lambda_1 = \sqrt{s/n} \times 1.0746 \quad (1)$$

其中: s 为所选区域的实际面积, n 为枝晶个数。

根据图片统计结果并由式 (1) 计算可知, 合金 LEN98M 的 λ_1 为 $70 \sim 80 \text{ } \mu\text{m}$, 而 DZ98M 合金为 $350 \sim 370 \text{ } \mu\text{m}$, 激光成形方法使得合金的一次枝晶明显细化。枝晶间距取决于凝固界面的散热情况, 散热能力越强, 则每个枝晶放出的结晶潜热影响区越小, 枝晶

间距越小。而凝固前沿的散热能力主要决定于凝固冷

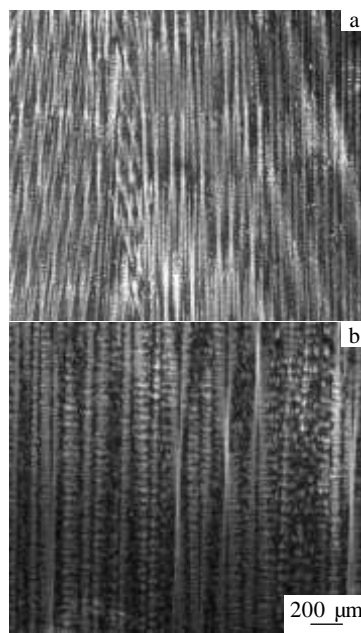


图 1 2 种合金的纵向铸态组织

Fig.1 Solidification microstructures on longitudinal section of two alloys: (a) LEN98M alloy and (b) DZ98M alloy

却速率。冷却速率越大, 固-液界面的散热能力越强, 越易于获得细小的枝晶组织。因此在实际生产中, 控制冷却速率的两个主要参数: 凝固速率 R 和温度梯度 G 是调整枝晶间距、优化组织性能的有效方法。Hunt、Kurz 等人^[10,11]认为, 枝晶间距与 G 、 R 之间符合下列关系:

$$\lambda_1 = k_1 G^a R^b \quad (2)$$

其中, k_1 为与合金本身有关的常数, $a = -1/2$, $b = -1/4$ 。很多研究者证明该关系式适用于大多数镍基高温合金, 不同合金中 a 、 b 数值不同。激光熔覆过程中温度梯度 G 、凝固速率 R 均比普通定向凝固高, 因此 LEN98M 合金中枝晶间距显著减小。

图 2 为 2 种合金横截面的低倍组织。LEN98M 合金由定向良好的柱晶组成, 具有细小、均匀的快速凝固树枝晶组织特征。但是不同于 DZ98M 合金中膨大的二次枝晶端部, 热量在短时间内散失, 使 LEN98M 合金没有足够的时间使二次枝晶长大。在合金的凝固过程中 (包括晶核的生成、枝晶在凝固方向 $\langle 100 \rangle$ 的伸长、枝晶在垂直于凝固方向的变粗), 由于凝固时间较短, 所以还未使枝晶干变粗, 横向生长即停止。

2.2 元素偏析

凝固过程不仅影响合金的枝晶形态, 也影响凝固过程中合金元素的扩散和偏析, 元素的偏析行为又对微观组织及热处理过程产生影响, 因此研究元素的偏析

行为非常重要。通常,描述合金元素的枝晶偏析采

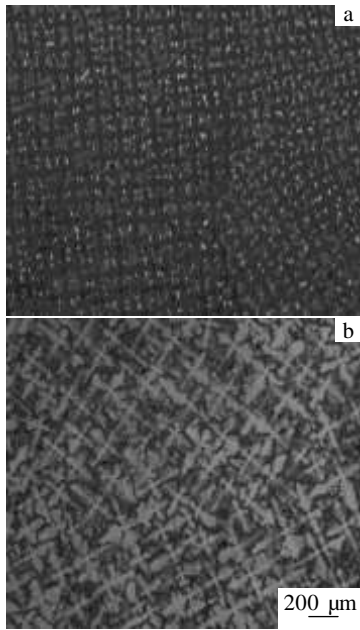


图 2 2 种合金的横向铸态组织

Fig.2 Solidification microstructures on transverse section of two alloys: (a) LEN98M alloy and (b) DZ98M alloy

用偏析比,偏析比 K (segregation ratio) 由下式定义:

$$K = \frac{C_{ID}}{C_{DC}} \quad (3)$$

式中, C_{ID} 和 C_{DC} 分别是枝晶间与枝晶干成分。表 2 为 2 种合金的元素偏析比。从表中可以看出, LEN98M 高的冷却速率使 γ' 相形成元素 Al、Ti、Ta 正偏析现象加重, W、Co 负偏析现象加重, Cr、Mo 有从近均匀分布转向负偏析的趋势。根据表 2 绘制的柱状图(图 3)可直观地看到, LEN98M 合金中元素的偏析情况加重。

元素偏析对合金的均匀程度、第二相的分布有重要影响,很多研究者^[12,13]对元素偏析进行了大量研究。顾林喻^[14]等认为,凝固过程中的成分偏析取决于有效分配系数和凝固后的扩散均匀化作用^[15]。对于同种元素,分配系数不变,因而只由扩散过程决定。均匀化作用又由扩散距离和扩散时间共同决定。已有文献报道提高抽拉速度时,元素偏析程度有先增加后减小的趋势,并认为这主要是由于凝固后的固相反扩散作用导致。当考虑固相反扩散时,组元 i 在固-液界面处固相的溶质浓度 C 通常利用 B—F 模型^[16]来计算:

表 2 2 种合金的元素偏析比

Table 2 Element segregation ratio of two alloys

Alloy	Co	Cr	W	Al	Ti	Ta	Mo	Ni
DZ98M	0.91	1.0	0.65	1.12	1.52	1.28	1.01	1.01

LEN98M 0.84 0.70 0.59 1.42 1.64 1.92 0.68 1.07

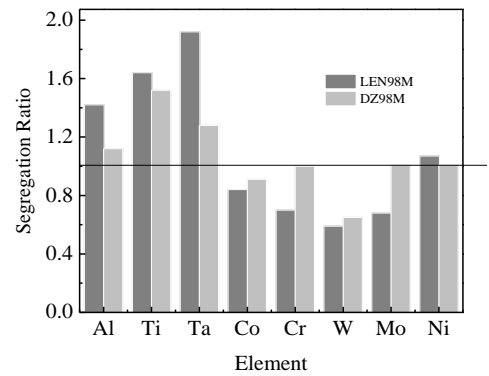


图 3 2 种合金元素偏析比的柱状图

Fig.3 Histogram of elements' segregation ratio in two alloys

$$C_s^i = k_o^i c_o^i \left[1 - (1 - 2a_i k_o^i) f_s \right]^{1 - \frac{k_o^i - 1}{2a_i k_o^i}} \quad (4)$$

式中, c_o^i 是组元 i 在母合金中的平均成分; f_s 是固相体积分数; k_o^i 为组元 i 的平衡凝固分配系数; a_i 是 Fourier 数 (无量纲扩散时间), 它决定了固相反扩散的过程。其表达式为:

$$a_i = D_i \left(\frac{\tau}{l^2} \right) = D_o^i \exp \left(\frac{Q_i}{k_2 T} \right) \left(\frac{\tau}{l^2} \right) \quad (5)$$

其中, D_i 为组元 i 的扩散系数, D_o^i 为组元 i 的扩散常数, k_2 为 Boltzmann 常数, Q_i 为组元 i 的扩散激活能, T 为温度, τ 为扩散时间, l 为扩散长度。激光增材制造过程中的组织在后续扫描过程中会受到多次不同程度的热效应影响, 这时固相反扩散对合金元素分布有明显影响。由式 (5) 可知, 高冷却速率缩短了固相反扩散的时间和距离, 所以反复热影响作用下固相反扩散对元素长程运动贡献很少, 对元素的均匀化作用轻微。

另外, LEN98M 合金中无碳化物在枝晶间区域形成 (如图 4)。EPMA 定量分析数据显示, LEN98M 合金枝晶干处 Ti、Ta 的质量分数分别为 0.53%、3.11%, 枝晶间为 0.87%、5.96%; DZ98M 合金中枝晶干处为 0.52%、3.76%, 枝晶间为 0.79%、4.8%。数据显示, 两组合金枝晶干处 Ti、Ta 含量差距很小, 枝晶间含量差距大。Ti、Ta 等元素未与 C 结合生成碳化物而滞留在枝晶间区域是造成严重正偏析的原因之一。

2.3 合金凝固特征温度

表 3 为合金 DTA 升温过程所得到的凝固特征温度。在升温过程中, LEN98M 合金高的冷却速率降低了合金的液相线 T_L 。 γ' 相溶解温度和合金的初熔温度对于决定镍基单晶高温合金的固溶处理温度至关重要。固溶处理温度通常选择介于 γ' 相溶解温度和合金的初熔温度之间, 以使合金在不初熔的前提下, γ' 相能够固

溶到基体中使合金元素均匀分布。

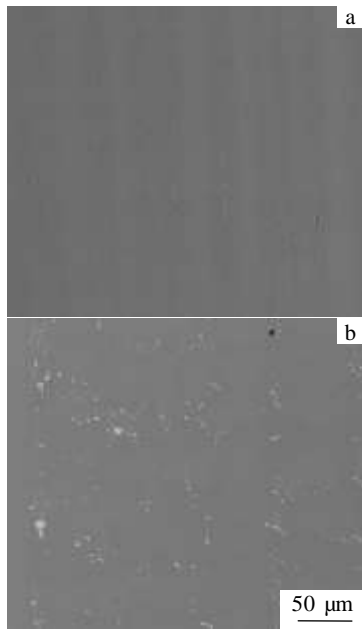


图 4 2 种合金中碳化物的分布

Fig.4 Distribution of carbides of two alloys: (a) LEN98M alloy and (b) DZ98M alloy

由表 2 可知, LEN98M 合金中的元素偏析较严重, 特别是 Al、Ti、Ta 等共晶形成元素在枝晶间的严重偏析降低了 LEN98M 合金升温过程中的固相线与液相线。

2.4 合金的微观组织

DZ98M 合金组织均匀细小, γ' 相为较规则的蝶形或立方体, 基体通道较光滑平直 (图 5a); 枝晶间组织粗大, 尺寸不均匀, γ' 相为不规则的立方体, 边缘

呈现锯齿状, 基体通道宽而弯曲 (图 5b)。激光成形 LEN98M 合金中, 枝晶干的组织不均匀, 尺寸较大, γ' 形态不规则, 基体通道宽而不平滑 (图 5c); 枝晶间区域组织形态不规则程度加大 (图 5d)。

表 4 所示为 2 种合金中不同区域 γ' 相的平均尺寸。可以看到 LEN98M 合金中 γ' 相的平均尺寸要比传统 DZ98M 合金大得多。

2 组合金中 γ' 相在不同区域的尺寸分布如图 6 所示。LEN98M 合金中 γ' 相的尺寸分布范围大且分散。激光多层熔覆时, 单道组织不仅受到同一层面上的熔池热效应, 同时还会受到相邻几个层面的熔池热效应, 即合金每处组织都受到多次加热, 类似于多重热处理。LEN98M 合金的组织凝固后, 多重热处理效应促进基体中 γ' 相形成元素的短程扩散并迁移至 γ' 相附近, 使得凝固后的 γ' 组织发生了相的长大, 导致大尺寸不规则的 γ' 相形成。同时, 也加重了相邻 γ' 的连接长大。另外, γ' 析出相的形貌与错配度有很大联系。Mitchell 的研究表明^[17], 冷却速率会影响合金 γ 粒子的成分, 高的冷却速率导致粒子中富 Al, 低的冷却速率下粒子

表 3 DTA 升温曲线上 2 种合金的相变温度

Table 3 Transformation temperatures for two alloys from DTA heating curves

Alloy	Solution temperature of γ' phase/ $^{\circ}\text{C}$	T_s / $^{\circ}\text{C}$	Solution temperature of MC/ $^{\circ}\text{C}$	T_L / $^{\circ}\text{C}$	$T_L - T_s$ / $^{\circ}\text{C}$
DZ98M	1246	1331	1361	1375	44
LEN98M	1253	1330	1360	1370	40

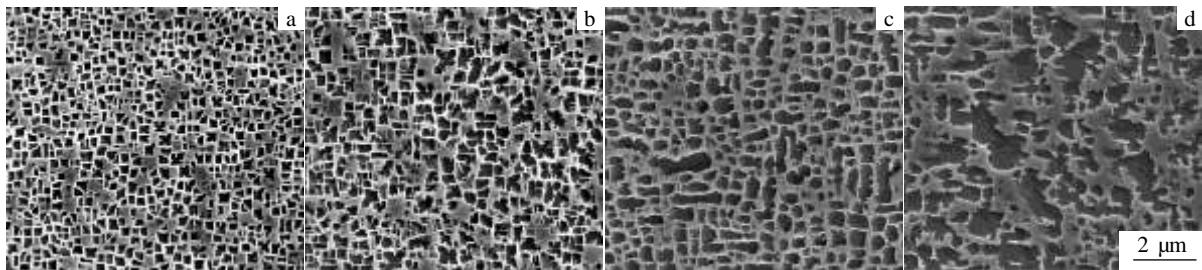


图 5 2 种合金组织中 γ' 相的形貌

Fig.5 Solidification microstructures of γ' phase of two alloys: (a, b) dendrite and interdendritic of DZ98M, respectively; (c, d) dendrite and interdendritic of LEN98M, respectively

表 4 2 种合金 γ' 相的平均尺寸

Table 4 Average size of γ' phase in two alloys (μm)

Region	DZ98M	LEN98M
Dendrite	0.41	0.58

Interdendritic 0.51 0.69

中富含 Ta。由于 Al 在 Ni 中的扩散远远快于 Ti、Ta^[17], 快冷后 γ' 中 Al 元素的含量要高一些, γ' 的晶格常数也相应减小, γ 相的晶格常数增大, δ 值更负, 使合金

中存储了较大的共格应变能, γ' 粒子上的应变能梯度 成为合金高温时效时聚合长大的主要驱动力。

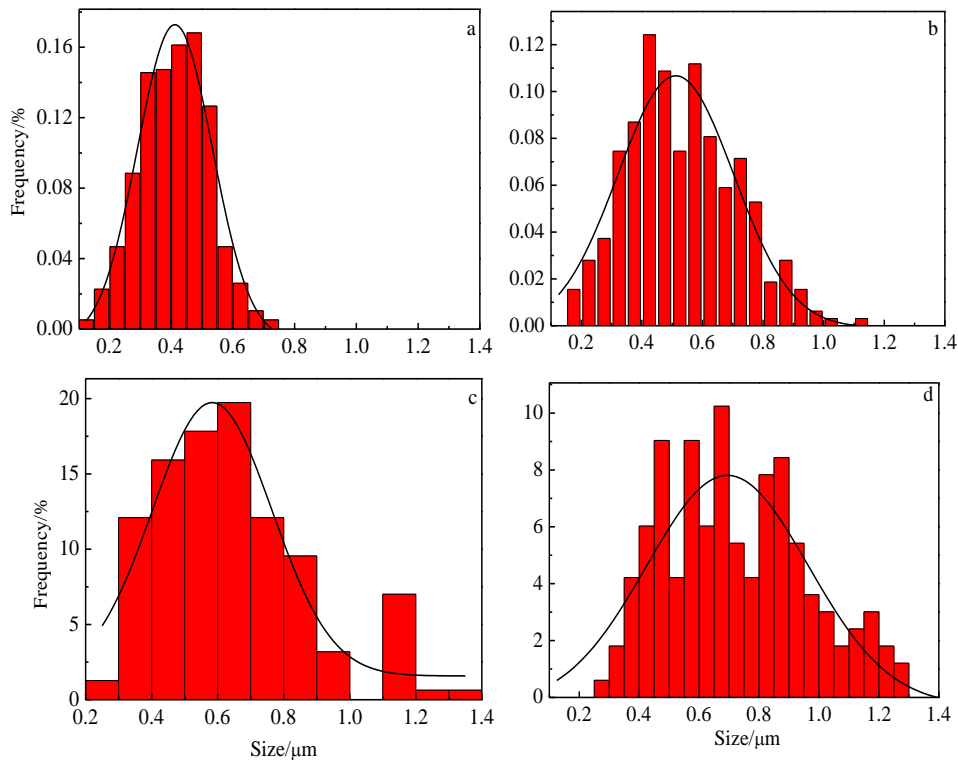


图 6 2 种合金中 γ' 相尺寸的正态分布曲线

Fig.6 Normal distribution curves of dimension of γ' phase in two alloys: (a, b) dendrite and interdendritic of DZ98M alloy, respectively; (c, d) dendrite and interdendritic of LEN98M alloy, respectively

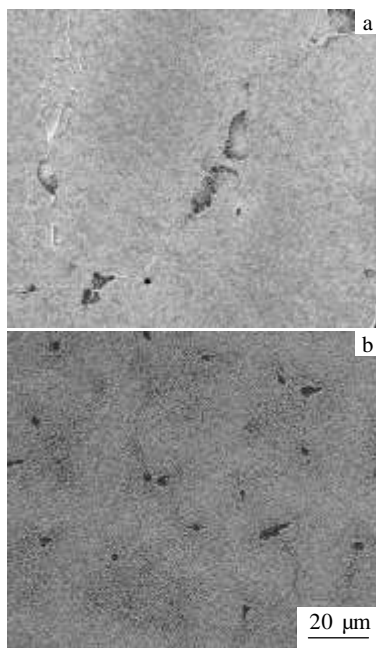


图 7 合金中的共晶组织形貌

Fig.7 Eutectic morphologies of two alloys: (a) DZ98M alloy and

(b) LEN98M alloy

图 7 为合金枝晶间的共晶组织。可以看出, DZ98M 合金中析出的共晶多为体积较大的菊花状或葵花状 γ/γ' 网状共晶, 少量的 γ' 相共晶 (如图 7a)。LEN98M 合金中共晶体积小, 呈块状或内部存有少量丝状 γ 相的块状 γ' 相 (图 7b)。共晶的形态、大小和分布与最后凝固区的范围、液态合金的成分和冷却速率有关。共晶形成的过程中主要消耗 γ 相形成元素 Al、Ti、Ta 和 Ni。EPMA 的结果显示, LEN98M 合金高的凝固速率使共晶形成元素 Al、Ti、Ta 大量偏聚于枝晶间, γ 相形成元素在枝晶间贫化。枝晶间最后凝固液体中富集了 γ' 相形成元素, 形成块状 γ' 共晶。冷却速率快且凝固时间短, 所以共晶形核量大, 长大时间短, 对应形成的共晶数量多且体积小。

3 结 论

1) 激光成形 LEN98M 合金的一次枝晶细化明显, 一次枝晶间距仅为 70 μm ; 二次枝晶不发达且端部无膨大趋势。

2) LEN98M 合金中无碳化物析出现象, 加剧了 γ'

相形成元素正偏析, γ 相形成元素负偏析现象加重。

3) LEN98M 合金的枝晶干与枝晶间区域中 γ' 相形态不规则, 尺寸变大, 枝晶间组织呈现河流块状, 基体通道宽而不平滑。

4) LEN98M 合金中无碳化物的形成, 加重了 Ti、Ta 的枝晶间偏聚。LEN98M 合金中共晶以小体积的 γ' 块状更加分散地分布在枝晶间, 总体积含量少; DZ98M 合金中共晶形态为菊花状或葵花状的大体积 γ/γ' 网状共晶, 体积大且含量多。

参考文献 References

- [1] Hu Zhuangqi (胡壮麒), Wang Huaming (王华明), Zhang Jinghua(张静华). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1993, 5(1): 15
- [2] Yu Jinjiang (于金江), Sun Xiaofeng (孙晓峰), Guan Hengrong (管恒荣). *Rare Metals* (稀有金属)[J], 2008, 27(2): 216
- [3] Chen Jinsong (陈劲松). *Chinese J Lasers*(中国激光)[J], 2010, 37(3): 868
- [4] Wang Huaming (王华明), Zhang Lingyun (张凌云), Li An (李安). *Heat Treatment of Metals* (金属热处理)[J], 2008, 33(1): 82
- [5] Feng Liping (冯丽萍), Huang Weidong (黄卫东), Lin Xin (林鑫). *The Chinese Journal of Non ferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2003, 13(1): 181
- [6] Zhang Yongzhong(张永忠), Huang Can (黄灿), Wu Fuyao(吴复尧). *Chinese J Lasers* (中国激光)[J], 2010, 37(10): 2684
- [7] Chen Jing(陈静), Zhang Fengying(张凤英), Tan Hua (谭华). *Chinese J Lasers* (中国激光)[J], 2010, 37(8): 2154
- [8] Huang Weidong (黄卫东), Lin Xin(林鑫), Chen Jing (陈静). *Laser Solid Forming* (激光立体成形) [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007: 117
- [9] Hu Hanqi(胡汉起). *Fundamental of Metallic Solidification* (金属凝固原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 241
- [10] Hunt J D. *Solidification and Casting of Metals*[M]. London: The Metals Society Press, 1979: 3
- [11] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Switzerland: Trans Tech Publications, 1998: 110
- [12] Trivedi R. *Cryst Growth*[J], 1980, 49(1): 219
- [13] Kurz W, Fisher D J. *Acta Metall*[J], 1981, 29 (11): 11
- [14] Gu Linyu (顾林喻), Liu Zhongyuan (刘忠元), Shi Zhixing (史正兴). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 1996, 6(2): 110
- [15] He Guo (何国), Li Jianguo (李建国), Mao Xiemin (毛协民) et al. *Acta Metall*(金属学报)[J], 1995, 31(7): 309
- [16] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Switzerland: Trans Tech Publication Ltd, 1998: 123
- [17] Mitchell R J, Preuss M, Hardy M C et al. *Material Science and Engineering*[J], 2006, 423(1): 282

Microstructure of 98M Alloy by Laser Additive Material Manufacturing

Zhao Chenglei^{1,2}, Liu Jide¹, Li Jinguo¹, Pei Wenli², Zhao Xiang²

(1. Institute of Metal Research, China Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: A Ni-based superalloy was fabricated by laser additive manufacturing technology (LEN98M) and traditional directional solidification (DZ98M). The solidification morphology, microstructures, elements segregation were investigated by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), electron microprobe (EPMA) and differential thermal analysis (DTA). The results show that the primary dendrite arm spacing of the LEN98M alloy is 70 μm and only as 1/5 of that of the DZ98M alloy. There is serious segregation of alloying elements in the range of dendrite scale. The morphology of γ' phase is irregular and no precipitation of carbides is observed in LEN98M alloy. Small γ/γ' eutectic which are more dispersed occur in interdendritic regions.

Key words: laser additive material manufacturing; dendrite; segregation

Corresponding author: Liu Jide, Ph. D, Institute of Metal Research, China Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971787, E-mail: djliu@imr.ac.cn